

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 832 719

(21) N° d'enregistrement national : 01 15436

(51) Int Cl⁷ : C 08 F 293/00, A 61 K 7/00, 7/11

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.11.01;

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.03 Bulletin 03/22.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : MOUGIN NATHALIE et LION BER-
TRAND.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVALEX.

(54) COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES ADHÉSIFS, COMPOSITIONS COSMÉTIQUES LES
CONTENANT, ET UTILISATION DE CES COPOLYMERES EN COSMÉTIQUE.

(57) Copolymère éthyénique séquencé, linéaire,
comportant:
- au moins deux séquences présentant des températu-
res de transition vitreuse (Tg) différentes;
- au moins une de ces séquences ayant une températu-
re de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C;
- ledit polymère ayant, en outre, une valeur d'adhésion ou
« tack » supérieure à 1N.

Composition cosmétique comprenant ce copolymère.
Le copolymère améliore le pouvoir coiffant et la tenue
d'une laque de cheveux, augmente l'adhérence d'un vernis
à ongle et améliore la tenue, l'adhérence d'une composition
de maquillage.

FR 2 832 719 - A1



COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES ADHÉSIFS,
COMPOSITIONS COSMETIQUES LES CONTENANT, ET UTILISATION
DE CES COPOLYMERES EN COSMETIQUE

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique de type copolymères éthyléniques séquencés adhésifs.

10 La présente invention concerne, en outre, une composition, notamment cosmétique ou pharmaceutique, en particulier une composition capillaire, comprenant l'édit polymère de structure spécifique.

15 L'invention a également trait à l'utilisation de ces polymères en cosmétique pour le traitement de la peau, des ongles ou des cheveux.

Les compositions de coiffage (« hair styling ») actuellement les plus répandues sur le marché cosmétique pour mettre en forme (« shaping »), et/ou maintenir la coiffure (« hairstyle ») sont les nébulisats (« spray ») ou les gels et mousse de coiffage (« styling gels and mousse »).

20 Ces compositions contiennent une ou des résines polymères dont l'une des fonctions est de créer des liaisons entre les cheveux. Ces composés sont également appelés « fixateurs » et sont mélangés à divers additifs cosmétiques.

Par ailleurs, des polymères vinyliques présentant des températures de transition vitreuse élevées sont connus en cosmétique du document FR-A-

2 439 798 et sont inclus notamment dans des compositions de coiffage.

Dans le domaine des compositions de coiffage, de tels polymères, s'ils apportent un maintien de la coiffure, présentent l'inconvénient d'une trop grande friabilité, ce qui ne permet pas une bonne tenue dans le temps de la coiffure.

Pour remédier à ce caractère fiable, les polymères sont généralement plastifiés avec des agents 10 plastifiants mais ces derniers altèrent les propriétés coiffantes du polymère.

Il existe donc un besoin pour un polymère qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, permette que 15 cette composition ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des compositions de l'art antérieur.

Notamment, un tel polymère doit, dans une composition pour le traitement de la chevelure, conférer plus de tenue en conservant un effet naturel. Il doit dans une composition pour le traitement des ongles, en deux couches, assurer une bonne adhérence de la première couche, et enfin, dans une composition pour le traitement de la peau, il doit permettre au 25 maquillage d'adhérer à la peau, tout en étant confortable, non collant, et sans tirer la peau.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère qui réponde, entre autres, aux besoins, critères, et exigences cités plus haut et qui 30 résolve les problèmes des polymères de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un copolymère éthylénique séquencé, linéaire, comprenant :

- au moins deux séquences présentant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes ;
- au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ;

ledit copolymère ayant, en outre, une valeur 10 d'adhésion ou « tack » supérieure à 1N.

L'invention a également pour objet les compositions cosmétiques comprenant lesdits copolymères éthyléniques séquencés, linéaires.

Lorsqu'ils sont incorporés dans des 15 compositions cosmétiques, les copolymères présentant la structure spécifique selon l'invention, permettent d'obtenir des propriétés extrêmement intéressantes, qu'il n'était pas possible d'obtenir avec les polymères de l'art antérieur. De manière générale, ces polymères 20 ont un caractère adhésif et ils conduisent ainsi à des compositions ou systèmes ayant des tenues et des adhérences améliorées.

Ainsi, lorsque les copolymères, selon 25 l'invention, sont utilisés dans des compositions pour le traitement de la chevelure, telles que des laques, ou shampoings, ils apportent plus de tenue, tout en conservant un effet naturel. Dans les compositions pour le traitement des ongles, telles que les vernis à ongles, ils augmentent l'adhérence de la première 30 couche. Dans les compositions pour le traitement de la peau, à savoir dans une grande variété de compositions

de maquillage, les copolymères selon l'invention améliorent l'adhérence sur la peau, procurent une sensation confortable, ne collent pas au toucher, et ne tirent pas la peau.

5 L'invention a également trait à un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'invention.

10 L'invention concerne donc, en outre, l'utilisation des copolymères selon l'invention pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque pour cheveux, l'utilisation des copolymères pour améliorer l'adhérence d'un vernis à ongles et enfin 15 l'utilisation des copolymères pour améliorer la tenue, l'adhérence d'une composition de maquillage.

Les copolymères de l'invention apportent donc une solution aux problèmes posés par les polymères de l'art antérieur.

20 Les propriétés avantageuses inattendues des copolymères spécifiques de l'invention, qui sont fondamentalement des polymères linéaires, proviennent, d'une part, de ce caractère linéaire et, d'autre part, de la nature spécifique des séquences qui les 25 constituent.

En effet, les séquences des copolymères de l'invention sont définies par des températures de transition vitreuse particulières. Rien ne laissait supposer, dans l'art antérieur, qu'en mettant en œuvre 30 un copolymère spécifiquement linéaire, et en fixant des conditions de Tg définies pour les séquences

constituant le copolymère, on pourrait parvenir, selon l'invention, à obtenir une combinaison de propriétés excellentes pour le copolymère.

Sans vouloir être lié par aucune théorie, les propriétés avantageuses du copolymère selon l'invention, proviendraient du fait que la structure spécifique et le choix spécifique des séquences qui le constituent, favorisent la séparation de phases entre les séquences.

De manière plus précise, les copolymères linéaires de la présente invention sont définis comme étant des copolymères éthyléniques. Cela signifie que les monomères, dont sont issus les séquences ou blocs, constituant ce copolymère, sont des monomères à double liaison insaturée carbone-carbone de type éthylénique.

En outre, spécifiquement, le copolymère, selon l'invention, est un copolymère linéaire. Cela signifie que l'invention n'entend pas couvrir les copolymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre. Le caractère linéaire des copolymères de l'invention est important pour communiquer aux compositions le contenant, les propriétés avantageuses décrites plus haut.

Avantageusement, le copolymère selon l'invention est un polymère filmogène c'est-à-dire qu'il est apte à lui seul, ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, à la température allant de 20°C à 30°C, à former un film continu (vu à l'œil nu) et adhérant sur un support kératinique.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences ou blocs qui ont des températures de transition vitreuse (T_g) différentes, et, en outre, au moins une parmi ces séquences ou blocs du copolymère 5 a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

La température de transition vitreuse T_g étant un paramètre essentiel pour définir les séquences du copolymère de l'invention et, par voie de 10 conséquence, le copolymère de l'invention, il est important d'indiquer que les températures de transition vitreuse des séquences des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC, « Differential 15 Scanning Calorimetry », en anglais) pour le polymère sec, à une vitesse de chauffe de 10°C/minute.

Les copolymères, selon l'invention, sont, en outre, définis par un critère mécanique spécifique, qui est « l'adhésion » ou « tack ». Selon l'invention, les 20 copolymères présentent une adhésion ou tack qui est généralement supérieure à 1N, de préférence supérieure à 2N, de préférence encore supérieure à 3N.

Cette « adhésion » ou « tack », définie par F_{max} , est mesurée par le test suivant.

25 F_{max} est la force maximale de traction, mesurée à l'aide d'un extensomètre, nécessaire pour décoller les surfaces respectives, d'une aire de 0,95 cm², de deux supports en verre (A) et (B), rigides, inertes, non absorbants, placés en regard l'un 30 de l'autre. Lesdites surfaces ont été enduites préalablement par une composition comprenant le

copolymère à tester, selon l'invention, cette composition d'enduction a une concentration (C) en matière sèche de 10% (en gramme pour 100 grammes de composition), et les surfaces des supports sont enduites à raison de $4/C \text{ mg/cm}^2$.

Les surfaces sont ensuite séchées pendant 48 heures à 22°C, sous une humidité relative de 50 %, puis soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newtons et, enfin, soumises pendant 60 secondes à une traction, à une vitesse de 10 mm/minute.

Chaque séquence du copolymère, selon l'invention, est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes. Avantageusement, l'écart des températures de transition vitreuse entre ces deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse différentes, est généralement de 40 à 120°C, de préférence de 40 à 110°C et, de préférence encore, de 40°C à 100°C.

La masse moyenne en nombre du copolymère est généralement de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

Avantageusement, la proportion de la séquence de T_g inférieure ou égale à 20°C est de 99 % à 40 % du

polymère, de préférence de 95 à 55 % et, de préférence encore de 90 à 50 %.

Avantageusement, la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C a une température Tg de 20 à -100°C, de 5 préférence de 20 à -95°C, de préférence encore de 20 à -90°C.

La séquence dont la température de transition vitreuse est inférieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est, de préférence, 10 issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, inférieures ou égales à 20°C.

De préférence encore, la séquence, dont la température de transition vitreuse est inférieure ou égale à 20°C, est un homopolymère, constitué par un 15 seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure à 20°C).

Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieure ou égale 20 à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de Tg ≤ 20°C du copolymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- 25 - les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_1$, R₁ représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans 30 lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit

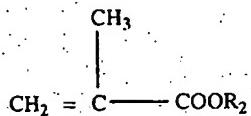
groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

5 - des exemples de groupes R_1 sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isoocytyle, isodécyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

10 • un autre exemple de R_1 pour les acrylates sont les groupes alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène), avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy POE, soit les groupes $R_1 = R''-(OC_2H_4)_n-$, avec $R'' =$ alkyle C_1-C_{12} , et
15 $n = 5$ à 30,

• R_1 peut aussi désigner un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule :

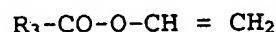


20

R_2 représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ; des exemples de groupes R_2 sont héxyle,

éthylhexyle, octyle, lauryle, isoctyle, isodécyle, dodécyle, méthoxyéthyle, méthoxypropyle, éthoxyéthyle, POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) et alkyl (C₁ à C₃₀) - POE (avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) ;

- Les esters de vinyle de formule :



10 où R₃ représente un groupe alkyle de 2 à 12 C linéaire ou ramifié ;

- des exemples de tels esters de vinyle sont : le propionate de vinyle, le butyrat de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle, 15 et le néododécanoate de vinyle ;

- Les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle ;

- les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels 20 que le N-octylacrylamide.

Les monomères, particulièrement préférés, sont : l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le 25 (méth)acrylate de n-hexyle.

La séquence de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C peut, outre les monomères indiqués ci-dessus, et dont la température de transition vitreuse T_g de l'homopolymère correspondant 30 est inférieure ou égale à 20°C, comprendre un ou

plusieurs autres monomères différents appelés monomères additionnels.

5 Ce ou ces monomères additionnels sont, bien sûr, choisis de façon à ce que la Tg de la séquence soit inférieure ou égale à 20°C.

Ainsi, une séquence de Tg adéquate, inférieure ou égale à 20°C, pourra être formée d'un copolymère constitué d'un premier monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de plus de 20°C à 200°C, et de préférence de plus de 20°C à 120°C, et d'un second monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à -100°C.

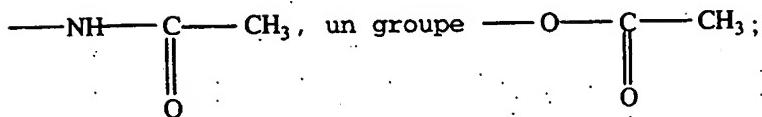
Par exemple, on pourra combiner dans le 15 copolymère formant la séquence un monomère de Tg (de l'homopolymère correspondant) égale à 100°C, à raison de 35% en poids du poids total de monomères, et un monomère de Tg égale à -70°C, à raison de 65% en poids, et la séquence résultante aura une Tg de -30°C.

20 Ces monomères additionnels qui ont donc une Tg de l'homopolymère équivalent, supérieure à 20°C sont choisis notamment parmi les acrylates, méthacrylates, méth(acrylamide), composés vinyliques et allyliques etc..

25 Les monomères additionnels (de Tg de l'homopolymère correspondant >20°C) sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les composés vinyliques de formule :

où R₄ est un groupe hydroxyle ; un groupe



un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclalkyle (alkyle en C₁ à C₄) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, le styrène et l'acétate de vinyle.

- Les acrylates de formule :



où R₅ est un groupe tertiobutyle, un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ;

un groupe hétérocyclalkyle (alkyl de C₁ à C₄), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P,

lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères acrylate sont les acrylates de t-butylcyclohexyle, de tertiobutyle, de t-butylbenzyle, de furfuryle et d'isobornyle ;

- Les méthacrylates de formule :

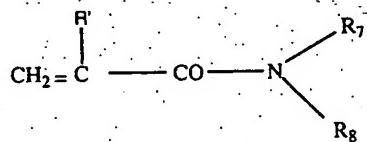


où R₆ est un groupe alkyle de 1 à 4C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, ou hétérocyclique ou

hétérocyclalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié 5 dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les 10 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères méthacrylate sont les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de n-butyle, d'isobutyle, de t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, de méthoxyéthyle de méthoxypropyle et d'isobornyle ;

15 - Les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle, ou isononyle, et R' désigne H ou méthyle.

Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide. Les monomères préférés parmi tous ceux cités ci-dessus sont choisis parmi les

acrylates de furfuryle, d'isobornyle, de tertiobutyle de tertiobutylcyclohexyle, de tertiobutylbenzyle, les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le styrène, l'acétate de vinyle et le 5 vinylcyclolexane.

Des exemples de ces monomères additionnels, particulièrement préférés, sont le méthacrylate de méthyle, le styrène, l'acide (méth)acrylique, les acrylates d'isobornyle et de furfuryle.

10 Ce ou ces monomères additionnels sont présents généralement en une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 45 % en poids et, de préférence encore, inférieure ou égale à 40 % en poids du poids total de 15 la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C.

Avantageusement, le copolymère, selon l'invention, comprend au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

La séquence hydrophile peut être définie 20 comme étant une séquence hydrosoluble ou hydrodispersible.

Le polymère formant la séquence est hydrosoluble s'il est soluble dans l'eau, à raison d'au moins 5% en poids, à 25°C.

25 Le polymère formant la séquence est hydrodispersible, s'il forme à une concentration de 5 %, à 25 °C, une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est 30 inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5

et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

La séquence hydrophile est, de préférence, une séquence dont la température de transition vitreuse 5 est supérieure à 20°C mais il peut s'agir aussi de la séquence dont la température de transition vitreuse est inférieure ou égale à 20°C.

On sait que les monomères hydrophiles dont 10 les homopolymères présentent une température de transition vitreuse inférieure à 20°C ne sont pas courants.

De ce fait, la séquence hydrophile, dans le cas où il s'agit de la séquence de T_g inférieure ou égale à 20°C, est avantageusement un copolymère.

15 Cette séquence hydrophile comprend donc alors un ou plusieurs monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse supérieures à 20°C et un ou plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s), choisis 20 notamment parmi ceux dont les homopolymères ont des T_g inférieures ou égales à 20°C.

La proportion des différents monomères hydrophiles et non hydrophiles étant choisie de préférence pour que l'ensemble de la séquence 25 constituée par un copolymère ait une T_g supérieure à 20°C.

Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, elle comprend généralement de 70 à 100%, et de 30 préférence de 80 à 100%, de monomères hydrophiles dont

les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures à 20°C.

Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, elle comprend généralement de 10% à moins de 5 70%, de préférence de 20% à 65% de monomères hydrophiles, dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures à 20°C.

Des exemples de monomères hydrophiles dont la 10 Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure à 20°C incluent les monomères cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques :

Des exemples de monomères cationiques sont :

- la 2-vinylpyridine ;
- 15 - la 4-vinylpiridine ;
- le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ;
- le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ;

20 - le diméthylaminopropylacrylamide ; et les sels de ceux-ci, qu'il s'agisse de sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou de sels d'acide organique.

Ces acides organiques peuvent comporter un ou 25 plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par 30 exemple sous la forme de groupes hydroxyles.

Un exemple d'acide à groupe alkyle est l'acide acétique CH_3COOH .

Un exemple de polyacide est l'acide téraphthalique:

5 Des exemples d'hydroxyacides sont l'acide citrique et l'acide tartrique.

Des exemples de monomères anioniques sont :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide 10 itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique ;

- l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci.

Le neutralisant peut être une base minérale, 15 telle que LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , une base organique, par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire, telle qu'une alkylamine primaire comme l'amino-2-méthyl-2-propanol, secondaire ou tertiaire.

Des exemples de monomères non-ioniques sont :

20 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle a de 2 à 4 atomes de C, en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle,

- les vinyllactames, les (méth)acrylamides, les (méth)acrylamides de N-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, comme 25 l'acrylamide d'isobutyle ; et les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose.

Il est à noter que même si le copolymère comprend une séquence hydrophile, le copolymère global n'est pas forcément hydrophile.

30 Les copolymères éthyléniques, séquencés, linéaires selon l'invention sont choisis parmi :

- des copolymères biséquencés ;
- des copolymères triséquencés ;
- des copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

5 Dans le cas des copolymères polyséquencés (multiblocs), dans lesquels un ou deux blocs (séquences) répondent au critère de Tg inférieure ou égale à 20°C.. Les autres blocs ou séquences ont alors une Tg supérieure à 20°C et inférieure à 200°C.

10 Par exemple, les copolymères peuvent comprendre deux blocs ayant une Tg $\leq 20^{\circ}\text{C}$. et un ou deux blocs ayant une Tg $> 20^{\circ}\text{C}$.

Les copolymères selon l'invention peuvent être préparés par polymérisation par voie anionique.

15 De préférence, toutefois, les copolymères, selon l'invention, sont dans un premier mode obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée, mais ils peuvent aussi, selon un second mode, être obtenus par polymérisation radicalaire classique.

20

Premier mode :

Les copolymères blocs ou séquencés selon l'invention sont de préférence obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée, décrite notamment dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1.

30 La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier

l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon irréversible et sans contrôle.

5 Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites "dormantes" sous forme de liaison de faible énergie de dissociation.

10 Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome, ou par réaction avec un nitroxide, ou bien encore selon la technique de "reversible addition-fragmentation chain 15 transfer".

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP, consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure 20 (en présence de complexe métal/ligand). Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité.

D'une manière générale, la polymérisation 25 radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence :

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable, ;
- 30 - d'un composé comprenant un métal de transition susceptible de participer à une étape de

réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante"; et

- d'un ligand pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans la demande WO 97/18247 et dans l'article de Matyjaszewski et al. publié dans JACS, 117, page 5614 (1995).

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxyde consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-O NR₁R₂, R₁ et R₂ pouvant être, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyde. Cette technique de polymérisation est notamment décrite dans les articles "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans Macromolecules 1997, volume 30, pages 4238 - 4242, et "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations" publié dans

Macromol. Chem. Phys. 1998, vol. 199, pages 923 - 935,
ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

La technique de polymérisation RAFT
(reversible addition-fragmentation chain transfer)
5 consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance
sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela
des composés dithio comme des thiobenzoates, des
dithiocarbamates ou des disulfures de xanthanes. Cette
technique est notamment décrite dans la demande WO-A-
10 98/58974 et dans l'article "A more versatile route to
block copolymers and other polymers of complexe
architecture by living radical polymerization : the
RAFT process", publié dans *Macromolecules*, 1999, volume
32, pages 2071 - 2074.

15

Deuxième mode :

Les polymères blocs ou séquencés selon
l'invention peuvent également être obtenus en
20 utilisant la technique de polymérisation radicalaire
classique en effectuant la coulée des monomères de
façon séquencée. Dans ce cas, seul le contrôle de la
nature des séquences est possible (pas de contrôle des
masses).

25 Il s'agit de polymériser dans un premier
temps un monomère M1 dans un réacteur de
polymérisation; de suivre, par cinétique, sa
consommation dans le temps puis quand M1 est consommé à
environ 95% alors d'introduire un nouveau monomère M2
30 dans le réacteur de polymérisation.

On obtient ainsi facilement un polymère de structure bloc de type M1-M2.

L'invention concerne également les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques comprenant 5 le copolymère de structure spécifique, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du 10 copolymère selon l'invention.

Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme 15 la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

De manière générale, il faut considérer que l'ensemble de la composition est physiologiquement acceptable.

20 Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié, physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère, selon l'invention, se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

25 La composition peut ainsi comprendre, en tant que solvant formant une phase hydrophile, de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 30 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la

diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols. La phase hydrophile peut, en outre, contenir des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

5 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 99 % (notamment 0,1 % à 99 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 10 % à 80 % en poids.

La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que 15 les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

20 Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les 25 triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, 30 les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les

hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucale d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut 5 également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0 à 90 %, de 10 préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les esters de 15 l'acide acétique comme l'acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'amyle, de méthoxy-2-éthyle, l'acétate d'isopropyle; les cétones comme la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone ; les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, l'hexane, l'heptane ; les aldéhydes 20 ayant de 5 à 10 atomes de carbone ; les éthers ayant au moins 3 atomes de carbones ; et leurs mélanges.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, 25 les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires 30 microcristallines, la crésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou

de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

5 Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

10 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, 15 le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les 20 laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les 25 pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés 30 à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, 5 notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, 10 insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou 15 organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide 20 (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de 25 polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes, élastomères, le 30 carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les

microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de

lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de la viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 5 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de 10 préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

15 La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, 20 les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

25 La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des gels, des lotions de 30 mise en plis, des lotions pour le brushing, des

compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

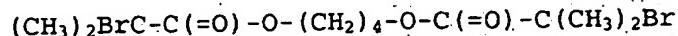
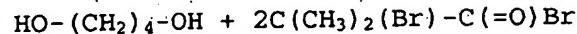
15 Exemples :

Exemple 1 :

Préparation d'un amorceur de polymérisation difonctionnel

On prépare un amorceur difonctionnel selon le schéma réactionnel suivant :

25 THF/triéthylamine



30 Pour cela, on mélange 18 g (0,2 mole) de 1,4-butanediol avec 100 g de tétrahydrofurane et on

laisse le mélange s'équilibrer pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute ensuite lentement, sur une durée de 30 minutes, 40,4 g (0,4 moles) de triéthylamine, de manière à ce que la température de la 5 solution n'augmente pas brusquement. On ajoute ensuite très lentement, sur une durée de 3 heures, et en refroidissant à 5°C, 92 g (0,4 mole) de bromure de 10 2-bromoisobutyryle. Lors de cette addition, on observe un jaunissement progressif de la solution réactionnelle. On maintient l'agitation pendant la nuit à 25°C, puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la température ambiante.

On concentre la solution réactionnelle par évaporation du THF et on précipite le résidu dans de 15 l'eau. On extrait ensuite trois fois la phase aqueuse avec de l'éther éthylique, puis on sèche la phase éthérée sur du sulfate de magnésium.

Après évaporation de l'éther, on obtient ainsi 63 g de bis(1,4-bromoisobutyrate de n-butyle), ce 20 qui correspond à un rendement de 80 %.

Exemple 2 :

Préparation d'un copolymère triséquéncé
25 poly(acrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-acrylate de méthyle)

Etape I : Polymérisation de l'acrylate de n-butyle, Tg = -50°C
30

On mélange, dans un réacteur hermétique comportant une arrivée d'azote et à l'abri de l'oxygène, 1,43E-03 mole soit 5,54E-01 g d'amorceur difonctionnel préparé dans l'exemple 1; 2,86E-03 mole soit 4,10E-01 g de CuBr, 7,81E-01 mole soit 100 g d'acrylate de butyle, et 2,86E-03 mole soit 4,95E-01 g de N,N,N',N'',N''-pentaméthyldiéthylènetriamine.

On chauffe, sous atmosphère d'azote, à une température de 90°C, on coupe l'arrivée d'azote et on maintient cette température pendant 7 h 30 heures, moyennant quoi on obtient une solution du polymère.

On fait passer cette solution du polymère sur un lit d'alumine neutre, puis on fait précipiter la solution limpide dans 5 volumes d'un mélange méthanol/eau (80/20).

Etape II : Polymérisation de l'acrylate de méthyle, T_g = +10°C

On mélange, dans un réacteur hermétique comportant une arrivée d'azote et à l'abri de l'oxygène, 1,31E-04 mole soit 10,5 g du macroamorceur précédent : polyacrylate de butyle fonctionnel, 2,62E-04 mole soit 2,59E-02 g de CuBr, 8,40 ml de solvant diphenyle diéther; 2,62E-04 mole soit 4,53E-02 g de N,N,N',N'',N''-pentaméthyldiéthylènetriamine, et 3,93E-02 mole soit 3,39 g de monomère acrylate de méthyle.

On fait réagir pendant 4 heures à 90°C, puis on laisse refroidir le mélange à température ambiante.

On dissout la solution dans environ 100 ml de

dichlorométhane. On fait passer cette solution du polymère sur un lit d'alumine neutre, puis on fait précipiter la solution limpide dans 5 volumes d'un mélange méthanol/eau (80/20).

5 On obtient ainsi 6 g de polymère se présentant sous une forme de pâte, ce qui correspond à un rendement de 43 % en poids.

10 On lave la pâte à l'heptane à chaud pour en éliminer les monomères résiduels éventuellement présents.

On détermine la masse molaire moyenne en poids et en nombre par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire).

15 La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est égale à 88 000 g/mole, la masse molaire moyenne en poids (M_p) est égale à 102 000 g/mole.

20 Le copolymère présente deux températures de transition vitreuse T_g , la première égale à -47°C imputable à la séquence poly(acrylate de butyle), et la seconde égale à 10°C imputable aux séquences de poly(acrylate de méthyle).

25 La valeur du « tack » de ce polymère mesurée par la méthode décrite plus haut est de 3,5 N.

25

Exemple 3 :

Préparation d'une laque

30 On prépare un aérosol avec 100 g d'une solution à 9 % en poids du copolymère préparé dans

l'exemple 2 dans de l'éthanol et 75 g de diméthyléther jouant le rôle de gaz propulseur.

On pulvérise la composition sur des mèches de cheveux châtais d'une longueur de 18 cm et on évalue 5 la tenu de la coiffure et l'aspect souple des mèches sur un panel de 5 personnes, en utilisant une échelle de notation, allant de 0 (mauvais) à 5 (excellent).

Les notes obtenues sont 4 pour la tenu de la coiffure et 4 pour l'aspect souple des mèches.

10

Exemple 4 :

Préparation d'un « basecoat » pour vernis à ongles

15

On dissout le copolymère dans de l'acétate d'éthyle : la teneur en polymère de la solution obtenue est de 25 % en poids. La solution de copolymère de l'exemple 2 est appliquée sur un ongle. Après un 20 séchage pendant 10 min., un vernis à ongles classique solvant est appliqué.

La tenu du vernis et la résistance aux chocs sont améliorées.

REVENDICATIONS

1. Copolymère éthylénique séquéncé, linéaire, comprenant :

- 5 - au moins deux séquences présentant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes ;
- au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ;

10 ledit polymère ayant, en outre, une valeur d'adhésion ou « tack » supérieure à 1N.

2. Copolymère selon la revendication 1, qui est un copolymère filmogène.

3. Copolymère selon la revendication 1, dont 15 la valeur d'adhésion ou « tack » est supérieure à 2N.

4. Copolymère selon la revendication 3, dont la valeur d'adhésion ou « tack » est supérieure à 3N.

20 5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (T_g) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de 40 à 120°C.

25 6. Copolymère selon la revendication 5, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (T_g) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de 40 à 110°C.

30 7. Copolymère selon la revendication 6, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (T_g) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuses différentes est de 40 à 100°C.

8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dont la masse moyenne en nombre est de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

5 9. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est de 99 à 40 % en masse du copolymère.

10 10. Copolymère selon la revendication 9, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est de 95 à 55 %, de préférence 90 à 50 % en masse du copolymère.

15 11. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dont la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C a une Tg de 20°C à -100°C.

12. Copolymère selon la revendication 11, dont la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C a une Tg de 20 à -95°C, de préférence de 20 à -90°C.

20 13. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dont la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C.

25 14. Copolymère selon la revendication 13, dans lequel la séquence dont la température de transition vitreuse est inférieure ou égale à 20°C est

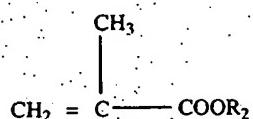
un homopolymère constitué par un seul type de monomère de $T_g \leq 20^\circ C$.

15. Copolymère selon la revendication 13 ou la revendication 14, dans lequel les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à $20^\circ C$ sont choisis parmi les monomères suivants :

- les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;

10 - les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_1$, R_1 représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_1 représente un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, où R_1 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

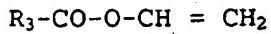
- les méthacrylates de formule :



25 R_2 représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe

alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F),

- 5 - les esters de vinyle de formule :



où R_3 représente un groupe alkyle de 2 à 12 C

- 10 linéaire ou ramifié ;

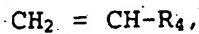
- Les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle.

- 15 - les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels que le N-octylacrylamide.

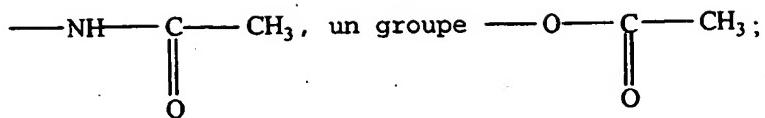
16. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 13 et 15, dans lequel la séquence de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, comprend, outre le ou les monomères dont les 20 températures de transition vitreuse des homopolymères préparés à partir de ceux-ci sont inférieures ou égales à 20°C, un ou plusieurs autres monomères différents ou monomères additionnels.

17. Copolymère selon la revendication 15, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont choisis parmi les monomères suivants :

- les composés vinyliques de formule :



où R_4 est un groupe hydroxyle ; un groupe



5 un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle en C₁ à C₄) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclylalkyle pouvant, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et
 10 les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et
 15 les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).
 20

- Les acrylates de formule :



où R₅ est un groupe alkyle tertiobutyle ; un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyl de C₁ à

C_4), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis 5 parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les 10 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

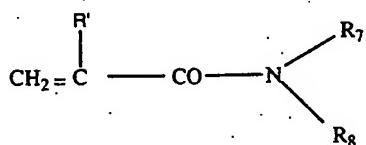
- Les méthacrylates de formule :



15 où R_6 est un groupe alkyle de 1 à 4C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les 20 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ; un groupe aryle en C_6 à C_{20} ; un groupe aralkyle en C_7 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_4) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant 25 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, ou hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis 30 parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié

dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F);

- Les (méth)acrylamides de formule :



10 où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle,
15 ou isononyle, et R' désigne H ou méthyle.

18. Copolymère selon la revendication 16 ou la revendication 17, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont présents dans une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids de la séquence de
20 Tg inférieure ou égale à 20°C.

19. Copolymère selon la revendication 18,
dans lequel le ou lesdits monomères sont présents dans
une quantité inférieure ou égale à 45 % en poids, de
préférence inférieure ou égale à 40 % en poids de la
séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C.

20. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, dans lequel la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C est formée d'un copolymère

constitué d'un premier monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de plus de 20°C à 200°C, de préférence de plus de 20°C à 120°C, et d'un second monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à -100°C.

21. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comprenant au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

22. Copolymère selon la revendication 21, dans lequel ladite séquence hydrophile est une séquence de température de transition vitreuse supérieure à 20°C.

23. Copolymère selon la revendication 21, dans lequel la séquence hydrophile est la séquence de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

24. Copolymère selon la revendication 21, dont la séquence hydrophile comprend un ou plusieurs monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse supérieures à 20°C et un ou plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s) choisi(s) notamment parmi ceux dont les homopolymères ont des Tg inférieures ou égales à 20°C.

25. Copolymère selon la revendication 22 et la revendication 24, dans lequel la séquence hydrophile comprend de 70 à 100%, de préférence de 80 à 100% de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures à 20°C.

30. 26. Copolymère selon la revendication 22 et la revendication 23, dans lequel la séquence hydrophile

comprend de 10 à moins de 70%, de préférence de 20 à 65%, de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures à 20°C.

27. Copolymère selon l'une quelconque des 5 revendications 21 à 26, dans lequel les monomères hydrophiles sont choisis parmi les monomères cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques.

28. Copolymère selon la revendication 27, 10 dans lequel les monomères cationiques sont choisis parmi la 2-vinylpyridine ; la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ; le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ; le diméthylaminopropylacrylamide ; et les sels de ceux-ci.

29. Copolymère selon la revendication 27, 15 dans lequel les monomères anioniques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique, l'acide maléique, l'acide sytrénesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphonique, et les sels de ceux-ci.

30. Copolymère selon la revendication 27, 20 dans lequel les monomères non-ioniques sont choisis parmi :

- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle ont le groupe alkyle à de 2 à 4 atomes de carbone en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;
- les vinyllactames ;
- le méthacrylamide et les N-alkyl (C_1 à C_4)-(méth)acrylamides comme l'isobutylacrylamide ;

- les (méth)acrylates de polysaccharides comme l'acrylate de saccharose.

31. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, choisi parmi les copolymères biséquencés, les copolymères triséquencés et les copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

32. Copolymère selon la revendication 31, qui est un copolymère polyséquencé, dans lequel une ou deux séquences ont une Tg inférieure ou égale à 20°C et les autres séquences ont une Tg supérieure à 20°C et inférieure à 20°C.

33. Composition cosmétique comprenant le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 32.

34. Composition cosmétique selon la revendication 33, contenant de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du copolymère.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 et 34, comprenant outre ledit copolymère un milieu physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, dans laquelle le milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés formant une phase hydrophile choisis parmi l'eau et les mélanges d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs

linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et
5. les polyéthylène glycols.

37. Composition selon la revendication 36, dans laquelle la phase hydrophile contient, en outre, des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂ à C₄ hydrophiles.

10 38. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 37, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.
15

39. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 38, comprenant, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

20 40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 39, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et
25. les agents de coalescence.

41. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 40, comprenant, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes, comme les pigments, les nacres et les paillettes.
30

42. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 41, comprenant, en outre, des charges.

43. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 42, comprenant, en outre, un ou plusieurs ingrédient(s) couramment utilisé(s) en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

44. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 43, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.

45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit capillaire, tel qu'une laque ou un shampooing.

46. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 33 à 44, caractérisée par

le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage, telle qu'un vernis à ongles.

47. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 33 à 46..

48. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque de cheveux.

10 49. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, pour augmenter l'adhérence d'un vernis à ongles.

50. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, pour améliorer la tenue, 15 l'adhérence, d'une composition de maquillage.

2832719

N° d'enregistrement
national
RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 611471
FR 0115436

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
A	WO 00 40628 A (GOODRICH CO B F) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * le document en entier *	1-32	C08F293/00 A61K7/00 A61K7/11		
A	US 5 314 962 A (OTSU TAKAYUKI ET AL) 24 mai 1994 (1994-05-24) * colonne 2, ligne 60 - colonne 5, ligne 49; exemples *	1-32			
A	EP 0 921 170 A (ATOCHIM ELF SA) 9 juin 1999 (1999-06-09) * revendications 1-9; exemples *	1-32			
A	US 6 288 173 B1 (BARKAC KAREN A ET AL) 11 septembre 2001 (2001-09-11) * le document en entier *	1-32			
A	EP 0 266 062 A (DU PONT) 4 mai 1988 (1988-05-04) * exemples 8,9 *	1			
A	US 4 030 512 A (GAETANI QUINTINO ET AL) 21 juin 1977 (1977-06-21) * le document en entier *	33-48	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08F A61K		
A	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * le document en entier *	1			
2					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
4 juillet 2002		Meulemans, R			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115436 FA 611471**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'04-07-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0040628	A	13-07-2000	AU 2384100 A BR 9916716 A CN 1337974 T EP 1141056 A1 WO 0040628 A1	24-07-2000 04-06-2002 27-02-2002 10-10-2001 13-07-2000
US 5314962	A	24-05-1994	JP 1026619 A JP 2553134 B2 DE 3878959 D1 DE 3878959 T2 EP 0286376 A2	27-01-1989 13-11-1996 15-04-1993 14-10-1993 12-10-1988
EP 0921170	A	09-06-1999	FR 2771747 A1 EP 0921170 A1	04-06-1999 09-06-1999
US 6288173	B1	11-09-2001	AU 6047700 A BR 0012106 A EP 1185571 A2 WO 0075791 A2	28-12-2000 12-03-2002 13-03-2002 14-12-2000
EP 0266062	A	04-05-1988	US 4732955 A AT 62256 T AU 595375 B2 AU 7895487 A BR 8705000 A CA 1290885 A1 DE 3769077 D1 DK 509387 A EP 0266062 A1 GR 3001747 T3 JP 63097608 A NO 874053 A ZA 8707351 A	22-03-1988 15-04-1991 29-03-1990 31-03-1988 24-05-1988 15-10-1991 08-05-1991 30-03-1988 04-05-1988 23-11-1992 28-04-1988 30-03-1988 30-05-1989
US 4030512	A	21-06-1977	LU 71577 A1 BE 837121 A1 CA 1062161 A1 CH 610759 A5 DE 2558928 A1 FR 2296402 A1 GB 1512280 A	11-11-1976 29-06-1976 11-09-1979 15-05-1979 08-07-1976 30-07-1976 24-05-1978
DE 19602540	A	31-07-1997	DE 19602540 A1 AU 1593997 A CN 1209817 A DE 59700372 D1	31-07-1997 20-08-1997 03-03-1999 30-09-1999

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

2832719

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115436 FA 611471**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'04-07-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19602540 A		WO 9727233 A1 EP 0876414 A1 ES 2135977 T3 JP 2000504043 T US 6239226 B1	31-07-1997 11-11-1998 01-11-1999 04-04-2000 29-05-2001

EPO FORM P04/85

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82